

DERWENT-ACC-NO: 2002-356053

DERWENT-WEEK: 200239

COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Substrate processing method e.g. for semiconductor wafer,  
glass substrate, involves supplying ozone water  
containing acetic acid and irradiating substrate surface  
with UV rays for removing resist adhering onto substrate

INVENTOR: NAKAJIMA T; NAKATSUKA T; SUZUKI K; YAMANO K

PATENT-ASSIGNEE: SEIKO EPSON CORP[SHIH], SUMITOMO PRECISION PROD  
CO[SUMP]

PRIORITY-DATA: 2000JP-202037 (July 4, 2000)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO          | PUB-DATE         | LANGUAGE |
|-----------------|------------------|----------|
| JP 2002025971 A | January 25, 2002 | JA       |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO        | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO       | APPL-DATE    |
|---------------|-----------------|---------------|--------------|
| JP2002025971A | N/A             | 2000JP-202037 | July 4, 2000 |

INT-CL-CURRENT:

| TYPE | IPC        | DATE     |
|------|------------|----------|
| CIPP | B08B7/00   | 20060101 |
| CIPS | B08B3/08   | 20060101 |
| CIPS | H01L21/027 | 20060101 |
| CIPS | H01L21/304 | 20060101 |
| CIPS | H01L21/306 | 20060101 |

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2002025971 A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The ozone water (7) containing acetic acid is continuously supplied to center portion of a rotating substrate (1). The ultraviolet rays from a UV lamp (3) are irradiated onto the substrate for removing resist adhering to the surface of the substrate.

DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following:

(a) Substrate processing apparatus;

(b) Electronic device manufacturing method

USE - For substrate processing especially resist peeling processing e.g. for semiconductor wafer glass substrate for liquid crystal (LC) panel, etc.

ADVANTAGE - Removes the organic substance such as resist adhering onto the substrate without need for high temperature heat treatment, thereby reducing damage causing to the substrate. Avoids need for complicated drainage liquid process and exhaust gas process thereby increasing economical efficiency. Improves sanitation and safety since organic solvent is not used for the cleaning process.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows an explanatory view of resist peeling process. (Drawing includes non-English language text).

Rotating substrate (1)

UV lamp (3)

Ozone water (7)

CHOSEN-DRAWING: Dwg. 1/3

TITLE-TERMS: SUBSTRATE PROCESS METHOD SEMICONDUCTOR WAFER GLASS  
SUPPLY OZONE

WATER CONTAIN ACETIC ACID IRRADIATE SURFACE ULTRAVIOLET RAY  
REMOVE  
RESIST ADHERE

DERWENT-CLASS: L03 P43 U11

CPI-CODES: L04-C06B2; L04-C09;

EPI-CODES: U11-C06A1B;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2002-101228

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 2002-279993

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1]A substrate disposal method removing an organic matter which adheres to a base material surface by supplying a substance, ozone, and water which control decomposition of ozone to the surface of a substrate which should be processed, irradiating with ultraviolet rays.

[Claim 2]A substrate disposal method supplying a substance, ozone, and water which control decomposition of ozone to the surface of a substrate which should be processed by supplying ozone water containing a substance which controls decomposition of ozone in the substrate disposal method according to claim 1 to the surface of a substrate which should be processed.

[Claim 3]A substrate disposal method making said ozone water flow in the substrate disposal method according to claim 2 on the surface of said substrate which should be processed.

[Claim 4]A substrate disposal method are stratified and making said ozone water flow in the substrate disposal method according to claim 3.

[Claim 5]A substrate disposal method supplying a substance, ozone, and water which control decomposition of ozone to the surface of a substrate which should be processed by supplying a substance, gaseous ozone, and water which control decomposition of ozone in the substrate disposal method according to claim 1 to the surface of a substrate which should be processed.

[Claim 6]A substrate disposal method making a steam, water, or ozone water contain a substance which controls decomposition of said ozone, and supplying it in the substrate disposal method according to claim 5.

[Claim 7]A substrate disposal method, wherein a substance which controls decomposition of said ozone in the substrate disposal method according to any one of claims 1 to 6 is acetic acid or its salt, phosphoric acid or its salt, carboxylic acid, its salt or carbonic acid, a hydrogencarbonate, or carbonate.

[Claim 8]A substrate disposal method, wherein a substance which controls decomposition of said ozone in the substrate disposal method according to claim 7 is acetic acid or ammonium acid carbonate.

[Claim 9]A substrate disposal method characterized by said substrate being a semiconductor substrate or a substrate for liquid crystal panels in the substrate disposal method according to any one of claims 1 to 8.

[Claim 10]A substrate disposal method, wherein an organic matter which adheres to a base material surface in the substrate disposal method according to any one of claims 1 to 9 is a resist film.

[Claim 11]A substrate processing unit provided with a means to be a substrate processing unit which can

enforce the substrate disposal method according to claim 2, and to irradiate a base material surface with ultraviolet rays, and a means to supply ozone water containing a substance which controls decomposition of ozone to a base material surface.

[Claim 12]A substrate processing unit provided with a means to supply a means to be a substrate processing unit which can enforce the substrate disposal method according to claim 5, and to irradiate a base material surface with ultraviolet rays and a substance which controls decomposition of ozone to a base material surface, gaseous ozone, and a steam.

[Claim 13]A substrate processing unit provided with a means to supply water and gaseous ozone containing a substance which controls decomposition of ozone to a means to be a substrate processing unit which can enforce the substrate disposal method according to claim 6, and to irradiate a base material surface with ultraviolet rays, and a base material surface.

[Claim 14]A manufacturing method of an electron device having the process of removing an organic matter which adheres to a base material surface with the substrate disposal method according to any one of claims 1 to 10.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]**This invention relates to the substrate disposal method using especially ozone, and a substrate processing unit about the substrate disposal method and substrate processing unit which are used suitably to remove organic matters, such as resist, from the surface of substrates, such as a semiconductor substrate and a substrate for liquid crystal panels. This invention relates to the manufacturing method of the electron device which has such a substrate disposal method as a part of process.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]**In a semiconductor manufacturing process, the process of resist application-etching resist removing is repeated to the surface of a semiconductor substrate. The resist removing in here is divided roughly into the wet treatment which uses release liquid, and sulfuric acid / filtered-water mixed liquor, and dry processing (ashing) by plasma, and is properly used by the use, respectively. The wet treatment is more economical when both are compared. This is because dry ashing by plasma needs a vacuum etc.

**[0003]**However, the environmental problem of the wet treatment which uses release liquid, and sulfuric acid / filtered-water mixed liquor is large from the release liquid, and sulfuric acid / filtered-water mixed liquor being environmental pollutants generally. For this reason, development of a clean and economical alternate method without the problem in an environmental aspect is furthered, and the exfoliation processing by ozone is considered as one of them.

**[0004]**Ozone has powerful oxidizing power as everyone knows.

And since it decomposes and becomes oxygen, attention is attracted as a clean oxidative degradation agent from there being no concern of environmental pollution and there being no problem of exhaust gas and effluent processing.

**[0005]**The substrate treatment using ozone is divided roughly into gaseous phase processing and liquid phase processing. Gaseous phase processing processes a substrate face with the gaseous ozone containing ozone. On the other hand, liquid phase processing processes a substrate face with the ozone water which ozone dissolved.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, there are the following problems in the conventional substrate treatment using \*\*\*\* and ozone.

[0007]In the gaseous phase processing called ashing, in order to gather reaction velocity, it is necessary to heat a substrate to a 200-300 \*\* elevated temperature, and it also has a possibility that heating cost not only increases, but a substrate may receive a damage with the heating.

[0008]On the other hand, since the heating at high temperature of ozone water is impossible for the case of liquid phase processing, the problem by heating is not produced, but it is one of these and there is an essential problem that a reaction rate is remarkable and low. For this reason, the actual condition is that the liquid phase processing by ozone water does not result in utilization in resist removing, but is put in practical use only in the washing grade of a substrate at most.

[0009]The purpose of this invention has a high reaction rate, moreover, is clean and there is in providing the manufacturing method of the electron device which has the substrate disposal method with few damages, the substrate processing unit, and this substrate disposal method to a substrate as a part of process.

[0010]

[Means for Solving the Problem]To achieve the above objects, this invention persons conducted various experiments aiming at the reactant improvement paying attention to gaseous phase processing and liquid phase processing by ozone. As a result, the following facts became clear.

[0011]As a method of heightening oxidative degradation capability by ozone water, generating an oxidizing radical in which oxidizing power is still stronger is known rather than ozone, and methods of generating the oxidizing radical include addition of hydrogen peroxide, an exposure of ultraviolet rays, etc.

[0012]When hydrogen peroxide was added to ozone water so that this invention persons may improve the detachability in resist removing processing by ozone water, an autolysis operation of ozone by hydrogen peroxide excelled, and detachability fell conversely. That is, in resist removing processing by ozone water, an oxidizing radical did not function effectively. However, when a substrate face was directly irradiated with ultraviolet rays under existence of ozone water, improvement in large detachability was accepted.

[0013]When the Reason is investigated, an exposure of ultraviolet rays to a substrate face, Combination of an organic matter adhering to a substrate face was cut, it became clear that the organic matter was reformed in the state where decomposition treatment is easy to be carried out with ozone water, and it became clear as a source of release of an oxidizing radical to function as an effective organic matter reforming means before oxidative degradation by ozone water.

[0014](1) A substrate disposal method of this invention is developed on the basis of this knowledge, and it removes an organic matter which adheres in a base material surface by supplying a substance, ozone, and water which control decomposition of ozone, irradiating with ultraviolet rays the surface of a substrate which should be processed. In this invention, since a substance which controls decomposition of ozone is supplied to the surface of a substrate which should be processed in addition to ozone, even if it performs UV irradiation for organic matter refining, an autolysis of ozone is controlled effectively. Therefore, density lowering of ozone is controlled and an organic matter removing effect high as a result is acquired.

[0015](2) In a substrate disposal method of the above (1), a substance, ozone, and water which control decomposition of ozone can be supplied to the surface of a substrate which should be processed by

supplying ozone water containing a substance which controls decomposition of ozone to the surface of a substrate which should be processed. If ozone water which ozone dissolved has a low ozone level compared with gaseous ozone and it is independent, a high reaction rate is not shown. However, if an organic matter on a substrate face is irradiated with ultraviolet rays, combination of the organic matter will go out, it will be in the state where the organic matter is easy to disassemble, and a high organic matter removing effect will be acquired also in liquid phase processing as a result.

[0016](3) In a substrate disposal method of the above (2), it is preferred to make said ozone water flow on the surface of said substrate which should be processed. That is, in a substrate treating method of this invention, an organic matter which adheres on the surface of a substrate is efficiently removed by refining by exposure of ultraviolet rays, oxidation by ozone water following this, and physical removal action by the flow. And there is no problem of wastewater and exhaust gas and heating of a substrate is not needed, either.

[0017](4) In a substrate disposal method of the above (3), it is preferred for it to be stratified and to make the ozone water flow as a flow gestalt of ozone water. Since a stratified flow has active liquid substitution and time it is not only effective, but put to ultraviolet rays at a point which can supply a lot of ozone on the surface of a substrate, a point that a powerful physical removal action is expectable, and a point which can be processed uniform is short. It is especially effective on combination with ultraviolet rays also at a point that an autolysis of ozone can be controlled and oxidative degradation by an oxidizing radical can be expected.

[0018](5) In a substrate disposal method of the above (1), a substance, ozone, and water which control decomposition of ozone can also be supplied to the surface of a substrate which should be processed by supplying a substance, gaseous ozone, and water which control decomposition of ozone to the surface of a substrate which should be processed. If an organic matter on a base material surface is irradiated with ultraviolet rays, combination of the organic matter goes out and it will be in the state where the organic matter is easy to disassemble. In the state, since gaseous ozone with a high ozone level is supplied, a high organic matter removing effect is acquired in gaseous phase processing. Since an autolysis of ozone is controlled by existence of a substance which controls decomposition of ozone and an ozone level fall is moreover also controlled, an organic matter removing effect becomes still higher.

[0019](6) In a substrate disposal method of the above (5), it is preferred to make a steam, water, or ozone water contain a substance which controls decomposition of said ozone, and to supply it. For this reason, a substance which controls decomposition of ozone can be supplied effectively. When supplying with a steam, it may supply from an introducing hole different from a steam, and may supply from the same introducing hole as a steam. When making water contain and supplying, warm water is made to contain and it can also supply. Ozone water which contains acetic acid in addition to supply of gaseous ozone can be supplied further.

[0020](7) In the above (1) thru/or one substrate disposal method of (6), it is preferred that a substance which controls decomposition of said ozone is acetic acid or its salt, phosphoric acid or its salt, carboxylic acid, its salt or carbonic acid, a hydrogencarbonate, or carbonate. These substances have an effect (the scavenger effect) which catches an OH radical which ozone decomposes and generates, and have the operation which prevents this OH radical from promoting ozone degradation further.

[0021](8) In a substrate disposal method of the above (7), it is more preferred that a substance which controls decomposition of said ozone is acetic acid or ammonium acid carbonate. When a substance which

controls decomposition of said ozone is acetic acid, this solution is advantageous to especially maintenance of concentration of ozone which is easy to decompose in an alkaline solution in order to show acidity. When a substance which controls decomposition of said ozone is ammonium acid carbonate, this solution shows alkalinity, but the maintenance effect of an ozone level is seen. Depending on an organic matter for decomposition, it may be easy to melt into an alkaline solution, and, in such a case, addition of ammonium acid carbonate is preferred.

[0022](9) In the above (1) thru/or one substrate disposal method of (8), said substrate can be a semiconductor substrate or a substrate for liquid crystal panels.

[0023](10) In the above (1) thru/or one substrate disposal method of (9), an organic matter adhering to a base material surface is a resist film. Therefore, in this invention, processing of resist removing in a semiconductor substrate or a substrate for liquid crystal panels, etc. has an effect.

[0024](11) A substrate processing unit of this invention is a substrate processing unit which can enforce a substrate disposal method of the above (2), and is provided with a means to irradiate a base material surface with ultraviolet rays, and a means to supply ozone water containing a substance which controls decomposition of ozone to a base material surface. For this reason, as for a substrate processing unit of this invention, a high organic matter removing effect is acquired in liquid phase processing.

[0025](12) A substrate processing unit of this invention is a substrate processing unit which can enforce a substrate disposal method of the above (5), and is provided with a means to supply a means to irradiate a base material surface with ultraviolet rays and a substance which controls decomposition of ozone to a base material surface, gaseous ozone, and a steam. For this reason, as for a substrate processing unit of this invention, a high organic matter removing effect is acquired in gaseous phase processing.

[0026](13) A substrate processing unit of this invention is a substrate processing unit which can enforce a substrate disposal method of the above (5), and is provided with a means to supply water and gaseous ozone containing a substance which controls decomposition of ozone to a means to irradiate a base material surface with ultraviolet rays, and a base material surface. For this reason, as for a substrate processing unit of this invention, a high organic matter removing effect is acquired in the gaseous phase and liquid phase processing.

[0027](14) A manufacturing method of an electron device of this invention has the process of removing an organic matter which adheres to a base material surface with the above (1) thru/or one substrate disposal method of (10). For this reason, since resist etc. can be more nearly thoroughly removed from a base material surface, the reliability of an electron device (a semiconductor device and a liquid crystal device) manufactured can be improved. Since resist etc. can be more efficiently removed from a base material surface, an electron device (a semiconductor device and a liquid crystal device) can be manufactured more by low cost.

[0028]

[Embodiment of the Invention](Embodiment 1) Embodiment 1 of this invention is described based on Drawings below. Drawing 1 is an explanatory view of the resist removing processing concerning Embodiment 1.

[0029]The substrate processing unit 100 of Embodiment 1 performs resist removing processing by the liquid phase. The substrate 1 which should be processed is a semiconductor wafer after etching to which resist

remains on the surface.

[0030]In resist removing processing, first, a resist application side is turned up and the substrate 1 is carried on the rotor 2. Subsequently, the ozone water 7 is continuously supplied to the central part of the substrate 1 from the nozzle 5 provided on the central part of the rotor 2, operating the rotor 2 and rotating the substrate 1. The whole surface of the substrate 1 is irradiated with ultraviolet rays with UV lamp 3 formed above the rotor 2.

[0031]The ozone water 7 in here is the ozone water which poured gaseous ozone into pure water with the ozone dissolution machine 6 and in which ozone was dissolved.

[0032]The dissolution ozone level in the ozone water 7 is as good as high concentration from a reactant point, its not less than 10 ppm are preferred, and especially its not less than 50 ppm are preferred. The not less than 50 ppm high-concentration ozone water 7 is also generable by combining highly concentrated ozone gas and application of pressure. As the amount of supply of the ozone water 7, 0.5 per substrate unit area and unit time -  $100 \text{ mL/cm}^2$  is preferred. Sufficient reactivity is not securable if there is little this amount of supply. Since the ozone which does not contribute to a reaction increases when too large, utilization efficiency falls.

[0033]Decomposition follows dissolution ozone in the ozone water 7 temporally. In order to suppress this decomposition, to that ozone water 7, the substance which controls ozone degradation, such as acetic acid or its salt, phosphoric acid or its salt, carboxylic acid or its salt, carbonic acid, a hydrogencarbonate, or carbonate, is added.

[0034>About the intensity of ultraviolet rays, an appropriate value changes with the kinds and ozone water concentration of resist. When too weak, cutting of combination of an organic matter does not progress, and when too strong, the autolysis of ozone becomes remarkable, and decomposition of resist does not progress.

[0035]The ozone water 7 supplied to the central part of the substrate 1 spreads to the circumference on the surface of the substrate 1 according to the centrifugal force accompanying rotation of the substrate 1, serves as the stratified, i.e., it is thin, water screen, and flows from the central part to a peripheral part. Ultraviolet rays let this flowing water screen pass, and it is irradiated with them by the surface of the substrate 1.

[0036]The ultraviolet rays irradiated by the surface of the substrate 1 cut combination of the organic matter in the resist film adhering to the surface. Since the oxidative degradation of a resist film progresses in this state when ozone water contacts a resist film, and also the physical power by a stream is added, decomposition removal of that resist film is carried out at a high rate. Since refining of a resist film will not be performed if there is no exposure of ultraviolet rays, even if it carries out with a powerful flow of ozone water, a high reaction rate is not securable.

[0037]Although the direct action of the ultraviolet rays is carried out to the organic matter adhering to the surface of the substrate 1 and an operation on the ozone water which flows the surface top is not expected to understand from now on, the autolysis of ozone in ozone water and generating of an oxidizing radical take place as a secondary operation. Since ozone water flows the substrate 1 top in the state of the thin water screen, contact time with ultraviolet rays is short, and since the autolysis of ozone is controlled, the oxidative degradation operation by an oxidizing radical is here, expectable.

[0038]The thickness of the water screen is determined by the speed of supply of the ozone water 7 to the substrate 1 top, and the revolving speed of the substrate 1 in rate-limiting, the utilization efficiency of ozone in the gas mixture ozone water 7 increases so that it is thin, but if extremely thin, reaction time (contact time) will cause a reactant fall [ become / too much / short ].

[0039]The ozone water 7 may be heated at the temperature of 80 ° or less. A reaction rate can be raised with this heating. However, if cooking temperature is too high, the autolysis of ozone will become remarkable and ozone will be consumed vainly.

[0040](Embodiment 2) Embodiment 2 is described based on Drawings below. Drawing 2 is an explanatory view of the resist removing processing concerning Embodiment 2.

[0041]The substrate processing unit 200 of Embodiment 2 performs resist removing processing by the gaseous phase. The substrate 1 which should be processed is a semiconductor wafer after etching to which resist remains on the surface.

[0042]The substrate processing unit 200, The container 29 made from quartz, the holder 21 holding the substrate 1, the gaseous ozone introducing hole 22 that introduces gaseous ozone, and gaseous ozone to near the substrate. It has the steam and the acetic-acid-vapor introducing hole 24 which introduces into the whole substrate the gaseous ozone supply head 23, the steam, and acetic acid vapor which supply gaseous ozone uniformly, the exhaust hole 28 which exhausts the inside of a device, and UV lamp 3 which irradiates a substrate with ultraviolet rays near the guidance board.

[0043]In resist removing processing, first, a resist application side is turned up and the substrate 1 is carried on the holder 21. Exhausting the gas in a system from the exhaust hole 28, it lets the gaseous ozone introducing hole 22, and a steam and an acetic-acid-vapor introducing hole 24 pass, and gaseous ozone, a steam, and acetic acid are introduced in a system at a rate of the specified quantity. Gaseous ozone is uniformly supplied to a substrate from a gaseous ozone supply head. UV lamp 3 is formed above the substrate 1, and the whole surface of the substrate 1 is irradiated with ultraviolet rays with this UV lamp 3.

[0044]About the intensity of ultraviolet rays, an appropriate value changes with the kinds and ozone water concentration of resist. When too weak, cutting of combination of an organic matter does not progress, and when too strong, the autolysis of ozone becomes remarkable, and decomposition of resist does not progress.

[0045]The ultraviolet rays irradiated by the surface of the substrate 1 cut combination of the organic matter in the resist film adhering to the surface. When ozone and a steam contact a resist film in this state, the oxidative degradation of a resist film progresses and decomposition removal is carried out at a high rate. At this time, it is preferred to adopt the conditions which a steam condenses in the resist film surface and form the water screen. It is because the disassembled organic matter becomes easy to secede from a semiconductor wafer through this water screen.

[0046]Since the acetic acid vapor as a substance which controls decomposition of ozone is introduced in the system, it can control that the autolysis of ozone by UV irradiation is controlled, therefore the concentration of gaseous ozone falls.

[0047]The substrate 1 may be heated. A reaction rate can be raised with this heating. However, if cooking temperature is too high, heating cost will increase.

[0048](Embodiment 3) Embodiment 3 is described based on Drawings below. Drawing 3 is an explanatory

view of the resist removing processing concerning Embodiment 3.

[0049]The substrate processing unit 300 of Embodiment 3 performs resist removing processing by the gaseous phase and the liquid phase. The substrate 1 which should be processed is a semiconductor wafer after etching to which resist remains on the surface.

[0050]The substrate processing unit 300, The container 39 made from quartz, the holder 31 holding the substrate 1, the gaseous ozone introducing hole 32 that introduces gaseous ozone, and gaseous ozone to near the substrate. Uniformly the gaseous ozone supply head 33 which supplies gaseous ozone, and the warm water containing a steam to the whole substrate near the guidance board to near the substrate. It has the warm water and the acetic acid supply nozzle 35 which supplies warm water and acetic acid to the whole substrate uniformly near the guidance board, the exhaust hole 38 which exhausts the inside of a device, and UV lamp 3 which irradiates a substrate with ultraviolet rays.

[0051]In resist removing processing, first, a resist application side is turned up and the substrate 1 is carried on the holder 31. It lets the gaseous ozone introducing hole 32, and warm water and an acetic acid introducing hole 34 pass, and gaseous ozone, water, and acetic acid are introduced in a system at a rate of the specified quantity. Gaseous ozone is uniformly supplied to a substrate from the gaseous ozone supply head 33. UV lamp 3 is formed above the substrate 1, and the whole surface of the substrate 1 is irradiated with ultraviolet rays with this UV lamp 3.

[0052]The ultraviolet rays irradiated by the surface of the substrate 1 cut combination of the organic matter in the resist film adhering to the surface. When the warm water which contains acetic acid in a resist film contacts in this state, the oxidative degradation of a resist film progresses and decomposition removal is carried out at a high rate. Since acetic acid is contained in warm water, it can control that the autolysis of ozone by UV irradiation is controlled, therefore the concentration of gaseous ozone falls. The disassembled organic matter secedes from a semiconductor wafer easily with warm water.

[0053]The substrate 1 may be heated. A reaction rate can be raised with this heating. However, if cooking temperature is too high, heating cost will increase.

[0054]

[Example]Next, the effect of this invention is clarified by showing working example of this invention and contrasting with a comparative example.

[0055](Working example 1), rotating the silicon wafer which is 4 inches to which 1 micrometer of positives resist for i line exposure (Sumitomo Chemical PF158) were applied at speed of 1000 rpm. The resist of the wafer surface was removed by irradiating the whole spreading side with ultraviolet rays, and supplying ozone water to the central part of a spreading side by the flow for 0.25L/.

[0056]The low-pressure mercury lamp performed the exposure of ultraviolet rays, and UV illumination was made into  $20 \text{ mW/cm}^2$ . Ozone water was generated by pouring gaseous ozone into pure water with an ozone dissolution machine. The water temperature of ozone water is  $22^\circ\text{C}$ , and a dissolution ozone level is 50 ppm. The amount of supply per the substrate unit area and unit time of ozone water is a part for  $3 \text{ mL/cm}^2$ . In ozone water, acetic acid was added by the concentration of 0.01 mol/L for ozone degradation control.

[0057]The removal rate of resist was a part for 3000A/in the wafer periphery by 4400A/in the wafer central

part.

[0058](Working example 2) The amount of supply per the substrate unit area and unit time of ozone water was increased to a part for 10 mL/cm<sup>2</sup>. It is the same as working example 1 except it. The removal rate of resist was a part for 3400A/in the wafer periphery by 4800A/in the wafer central part.

[0059](Working example 3) The water temperature of ozone water was raised at 40 \*\*. The dissolution ozone level fell to 30 ppm with the rise of water temperature. It is the same as working example 1 except this. The removal rate of resist was a part for 3600A/in the wafer periphery by 5000A/in the wafer central part.

[0060](Working example 4) UV illumination was increased to 30 mW / cm<sup>2</sup>. It is the same as working example 1 except this. The removal rate of resist was a part for 3500A/in the wafer periphery by 4900A/in the wafer central part.

[0061](Working example 5) The amount of supply per the substrate unit area and unit time of ozone water is increased to a part for 10 mL/cm<sup>2</sup>, and UV illumination was increased to 30 mW/cm<sup>2</sup>. It is the same as working example 1 except this. The removal rate of resist of the removal rate of resist was a part for 3900A/in the wafer periphery by 5300A/in the wafer central part.

[0062](Comparative example 1) The exposure of ultraviolet rays was omitted. It is the same as working example 1 except this. The removal rate of resist was a part for 1700A/in the wafer periphery by 2300A/in the wafer central part.

[0063](Comparative example 2) The wafer was immersed in the ozone water used in working example 1, and dip processing performed resist removing. The removal rate of the resist in a wafer central part fell to a part for still lower 550A/.

[0064](Comparative example 3) Dip processing performed resist removing using the ozone water used in working example 1, and the exposure of ultraviolet rays was used together. The removal rate of the resist in a wafer central part was a part for 700A/.

[0065](Working example 6) It irradiated with ultraviolet rays using the high-pressure mercury lamp (GS HI-6). It is the same as working example 1 except this. In a part for /, and the 4500A wafer periphery, the removal rate of resist was 3100A in the wafer central part, and removal of all the resist was possible for it by the processing for 3 minutes.

[0066](Comparative example 4) It processed by excluding the acetic acid addition to UV irradiation and ozone water. It is the same as working example 6 except this. The removal rate of resist was a part for 1800A/in a part for /, and the 2400A wafer periphery in the wafer central part, and was required for removal of all the resist 5 minutes or more.

[0067](Comparative example 5) It processed by excluding the acetic acid addition to ozone water. It is the same as working example 6 except this. By 4200A/, the removal rate of resist is a part for 1500A/in a wafer periphery, and became later than the comparative example 4 in the wafer central part, and the homogeneity of processing got worse.

[0068](Comparative example 6) It processed by excluding the acetic acid addition to ozone water. It is the same as working example 1 except this. By 3700A/, the removal rate of resist is a part for 1700A/in a wafer periphery, and became later than the comparative example 4 in the wafer central part, and the homogeneity of processing got worse.

[0069](Working example 7) 1 micrometer of positives resist for i line exposure (Sumitomo Chemical PF158) were changed into 3 micrometers of negatives resist for i line exposure (JSR NFR015). It is the same as working example 6 except this. The removal rate of resist was a part for 2500A/in a part for /, and the 3000A wafer periphery in the wafer central part, and removal of all the resist was possible for it by the processing for 12 minutes.

[0070](Working example 8) It replaced with the high-pressure mercury lamp (GS HI-6), and irradiated with ultraviolet rays using the low-pressure mercury lamp. It is the same as working example 7 except this. The removal rate of resist was a part for 2200A/in a part for /, and the 2700A wafer periphery in the wafer central part, and removal of all the resist was possible for it by the processing for 14 minutes.

[0071](Working example 9) It replaced with acetic acid and ammonium acid carbonate was used. It is the same as working example 8 except this. The removal rate of resist was a part for 2000A/in a part for /, and the 2600A wafer periphery in the wafer central part, and removal of all the resist was possible for it by the processing for 15 minutes.

[0072](Comparative example 7) It processed by excluding the acetic acid addition to UV irradiation and ozone water. It is the same as working example 7 except this. The removal rate of resist was a part for 1400A/in a part for /, and the 1600A wafer periphery in the wafer central part, and was required for removal of all the resist 20 minutes or more.

[0073](Comparative example 8) It processed by excluding the acetic acid addition to ozone water. It is the same as working example 7 except this. Although the resist removal rate was a part for 2600A/in the wafer central part, in the wafer periphery, it became a part for 1300A/, and became later than the comparative example 7, and the homogeneity of processing got worse.

[0074](Comparative example 9) It processed by excluding the acetic acid addition to ozone water. It is the same as working example 8 except this. Although resist removal speed was a part for 1800A/in the wafer central part, in the wafer periphery, it became a part for 1000A/, and became later than the comparative example 7, and the homogeneity of processing got worse.

[0075](Working example 10) 1 micrometer of positives resist for i line exposure (Sumitomo Chemical PF158) were changed into 1 micrometer of positives resist for excimer exposure (Tokyo adaptation TDUR-P015). It is the same as working example 6 except this. The removal rate of resist was a part for 2200A/in a part for /, and the 2800A wafer periphery in the wafer central part, and removal of all the resist was possible for it by the processing for 5 minutes.

[0076](Working example 11) It replaced with the high-pressure mercury lamp (GS HI-6), and irradiated with ultraviolet rays using the low-pressure mercury lamp. It is the same as working example 10 except this. The removal rate of resist was a part for 2000A/in a part for /, and the 2600A wafer periphery in the wafer central part, and removal of all the resist was possible for it by the processing for 5 minutes.

[0077](Comparative example 10) It processed by excluding the acetic acid addition to UV irradiation and ozone water. It is the same as working example 10 except this. The wafer central part and the wafer periphery were parts for 600A/, and resist removal speed was required for removal of all the resist 16 minutes or more.

[0078](Comparative example 11) It processed by excluding the acetic acid addition to ozone water. It is the same as working example 10 except this. Resist removal speed was a part for 900A/in a part for /, and the

2700A wafer periphery in the wafer central part, and was required for all the resist removal for 12 minutes. [0079](Comparative example 12) It processed by excluding the acetic acid addition to ozone water. It is the same as working example 11 except this. Resist removal speed was a part for 1200A/in a part for /, and the 2300A wafer periphery in the wafer central part, and was required for all the resist removal for 9 minutes.

[0080](Working example 12) It is an antireflection film about 1 micrometer of positives resist for i line exposure (Sumitomo Chemical PF158). (Shin-etsu chemicals DUV-42) It changed into 0.1 micrometer. It is the same as working example 6 except this. The removing speed of the antireflection film was a part for 230A/in a part for /, and the 280A wafer periphery in the wafer central part, and removal of all the antireflection films was possible for it by the processing for 5 minutes.

[0081](Working example 13) It replaced with the high-pressure mercury lamp (GS HI-6), and irradiated with ultraviolet rays using the low-pressure mercury lamp. It is the same as working example 12 except this. The wafer central part and the wafer periphery were parts for 320A/, and removal of all the antireflection films was possible for the removal rate of an antireflection film by the processing for 4 minutes.

[0082](Working example 14) It replaced with acetic acid and the antireflection film was removed using ammonium acid carbonate. It is the same as working example 13 except this. The removal rate of the antireflection film was above by 500A/, and removal of all the antireflection films was possible for it by the processing for 2 minutes.

[0083](Comparative example 13) It processed by excluding the acetic acid addition to UV irradiation and ozone water. It is the same as working example 12 except this. Were before and after processing, and change of the thickness of an antireflection film was not seen but is unremovable.

[0084](Comparative example 14) It processed by excluding the acetic acid addition to ozone water. It is the same as working example 12 except this. The removal rate of the antireflection film was a part for 170-nm/in a part for /, and the 260A wafer periphery in the wafer central part, and was required for removal of all the antireflection films for 6 minutes.

[0085](Comparative example 15) It processed by excluding the acetic acid addition to ozone water. It is the same as working example 13 except this. The removal rate of the antireflection film was a part for 180A/in a part for /, and the 210A wafer periphery in the wafer central part, and was required for removal of all the antireflection films for 6 minutes.

[0086](Working example 15) In the treatment container made from silica glass, it is an antireflection film. (Shin-etsu chemicals DUV-42) The silicon wafer in which 0.1 micrometer was applied was set, and after adding and sealing the acetic acid solution of 0.1 more mol / L, it heated to 100-degree Centigrade and was considered as the steam atmosphere having contained acetic acid. Under the present circumstances, the acetic acid solution was kept from being directly poured on a semiconductor wafer. Having let silica glass pass and irradiating with ultraviolet rays all over a silicon wafer with a high-pressure mercury lamp (GS HI-6), a part for gaseous ozone 1L/and the steam of concentration  $300 \text{ mg/m}^3$  were supplied into the treatment container, and processing was performed for 3 minutes. The antireflection film was removed after processing on the whole surface.

[0087](Comparative example 16) It replaced with the 0.1 mol/L acetic acid solution, and pure water was used. Others are the same as working example 15. After processing, although the antireflection film was

removed in almost all portions, the residue thing was seen in the part distant from the gaseous ozone feed hopper.

[0088](Working example 16) Although the acetic acid solution was placed into the quartz container and acetic acid was supplied with the steam in the system by carrying out sealing afterbaking in working example 15, In working example 16, using the substrate processing unit of drawing 2, it let the steam and the acetic-acid-vapor introducing hole 24 pass, and a steam and acetic acid vapor were introduced in the system. Conditions other than this are the same as working example 15. Processing was performed for 3 minutes. The antireflection film was removed after processing on the whole surface.

[0089](Working example 17) Although the acetic acid solution was placed into the quartz container and acetic acid was supplied with the steam in the system by carrying out sealing afterbaking in working example 15, In working example 17, using the substrate processing unit of drawing 3, it let warm water and the acetic acid introducing hole 34 pass, and the warm water which contains acetic acid in a system was introduced. Conditions other than this are the same as working example 15. Processing was performed for 3 minutes. The antireflection film was removed after processing on the whole surface.

[0090]The substrate treating method of this invention is applicable not only to removal of the organic matter in the semiconductor wafer represented by the silicon wafer but removal of organic matters, such as resist in the glass substrate for liquid crystals. A stratified flow of the ozone water can be carried out on the surface by the method of supplying ozone water to the substrate which supplied ozone water to the central part, or inclined from a slit nozzle also to the glass substrate for liquid crystals while rotating this.

[0091]

[Effect of the Invention]The substrate disposal method of this invention can remove organic matters, such as resist adhering to a base material surface, at a high rate by supplying the substance, ozone, and water which control decomposition of ozone, irradiating with ultraviolet rays the surface of the substrate which should be processed as explained above. And since heating at high temperature of a substrate is not needed, the damage which a substrate receives can be reduced substantially and it is also economical. Since it is a clean approach which does not use an environmental pollutant like an organic solvent, and it excels in safety and a sanitary aspect and complicated effluent processing and flue gas treatment are not needed, it excels in economical efficiency also from this point.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-25971

(P2002-25971A)

(43) 公開日 平成14年1月25日 (2002.1.25)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号   | F I            | テマコード <sup>*</sup> (参考) |
|---------------------------|--------|----------------|-------------------------|
| H 0 1 L 21/306            |        | B 0 8 B 3/08   | A 3 B 1 1 6             |
| B 0 8 B 3/08              |        | 7/00           | 3 B 2 0 1               |
|                           | 7/00   |                |                         |
| H 0 1 L 21/027            |        | H 0 1 L 21/304 | 6 4 3 A 5 F 0 4 3       |
|                           | 21/304 |                | 6 4 5 D 5 F 0 4 6       |
|                           |        |                | 6 4 7 Z                 |

審査請求 未請求 請求項の数14 OL (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-202037 (P2000-202037)

(22) 出願日 平成12年7月4日 (2000.7.4)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(71) 出願人 000183369

住友精密工業株式会社

兵庫県尼崎市扶桑町1番10号

(72) 発明者 中島 俊貴

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100095728

弁理士 上柳 雅誓 (外1名)

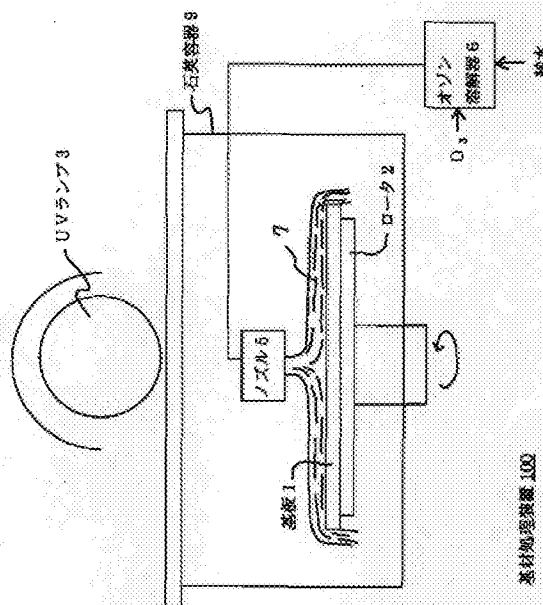
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基材処理方法、基材処理装置及び電子デバイスの製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 反応レートが高く、しかも、クリーンで基板へのダメージが少ないレジスト剥離技術を提供する。

【解決手段】 基板1を回転させながら、その中心部に酢酸を含有するオゾン水7を連続的に供給する。基板1の表面全体に、UVランプ3により紫外線を照射する。基板1の表面に紫外線を照射しながら、その表面上で酢酸を含有するオゾン水7を流動させることにより、基板1の表面に付着するレジストが効率的に除去される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 処理すべき基材の表面に、紫外線を照射しながら、オゾンの分解を抑制する物質、オゾン及び水を供給することにより、基材表面に付着する有機物を除去することを特徴とする基材処理方法。

【請求項2】 請求項1に記載の基材処理方法において、処理すべき基材の表面にオゾンの分解を抑制する物質を含むオゾン水を供給することにより、処理すべき基材の表面にオゾンの分解を抑制する物質、オゾン及び水を供給することを特徴とする基材処理方法。

【請求項3】 請求項2に記載の基材処理方法において、前記処理すべき基材の表面上で前記オゾン水を流動させることを特徴とする基材処理方法。

【請求項4】 請求項3に記載の基材処理方法において、前記オゾン水を層状で流動させることを特徴とする基材処理方法。

【請求項5】 請求項1に記載の基材処理方法において、処理すべき基材の表面にオゾンの分解を抑制する物質、オゾンガス及び水を供給することにより、処理すべき基材の表面にオゾンの分解を抑制する物質、オゾン及び水を供給することを特徴とする基材処理方法。

【請求項6】 請求項5に記載の基材処理方法において、前記オゾンの分解を抑制する物質を、水蒸気とともに又は水若しくはオゾン水に含有させて供給することを特徴とする基材処理方法。

【請求項7】 請求項1乃至6のいずれかに記載の基材処理方法において、前記オゾンの分解を抑制する物質が、酢酸若しくはその塩、りん酸若しくはその塩、カルボン酸若しくはその塩、又は炭酸、炭酸水素塩若しくは炭酸塩であることを特徴とする基材処理方法。

【請求項8】 請求項7に記載の基材処理方法において、前記オゾンの分解を抑制する物質が酢酸又は炭酸水素アンモニウムであることを特徴とする基材処理方法。

【請求項9】 請求項1乃至8のいずれかに記載の基材処理方法において、前記基材が半導体基板又は液晶パネル用基板であることを特徴とする基材処理方法。

【請求項10】 請求項1乃至9のいずれかに記載の基材処理方法において、基材表面に付着する有機物がレジスト膜であることを特徴とする基材処理方法。

【請求項11】 請求項2に記載の基材処理方法を実施することのできる基材処理装置であって、基材表面に紫外線を照射する手段、及び基材表面にオゾンの分解を抑制する物質を含むオゾン水を供給する手段を備えたことを特徴とする基材処理装置。

【請求項12】 請求項5に記載の基材処理方法を実施することのできる基材処理装置であって、基材表面に紫外線を照射する手段、及び基材表面にオゾンの分解を抑制する物質、オゾンガス及び水蒸気を供給する手段を備えたことを特徴とする基材処理装置。

【請求項13】 請求項6に記載の基材処理方法を実施

することのできる基材処理装置であって、基材表面に紫外線を照射する手段、及び基材表面にオゾンの分解を抑制する物質を含有する水及びオゾンガスを供給する手段を備えたことを特徴とする基材処理装置。

【請求項14】 請求項1乃至10のいずれかに記載の基材処理方法によって基材表面に付着する有機物を除去する工程を有することを特徴とする電子デバイスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

10 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体基板や液晶パネル用基板等の基材の表面からレジスト等の有機物を除去するのに好適に使用される基材処理方法及び基材処理装置に関し、特にオゾンを利用した基材処理方法及び基材処理装置に関する。また、本発明は、このような基材処理方法を工程の一部として有する電子デバイスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体製造プロセスにおいては、半導体基板の表面に対してレジスト塗布-エッチング-レジスト剥離の工程が繰り返される。ここにおけるレジスト剥離は、剥離液や硫酸/過水混合液を使用するウェット処理と、プラズマによるドライ処理（アッシング）とに大別され、それぞれ用途によって使い分けられている。両者を比較した場合、ウェット処理の方が経済的である。これは、プラズマによるドライアッシングが真空等を必要とするためである。

【0003】しかしながら、剥離液や硫酸/過水混合液を使用するウェット処理は、その剥離液や硫酸/過水混合液が総じて環境汚染物質であることから、環境上の問題が大きい。このため、環境面での問題がないクリーンで経済的な代替方法の開発が進められており、その一つとしてオゾンによる剥離処理が考えられている。

【0004】オゾンは、周知の通り、強力な酸化力を有しており、しかも、分解して酸素になるため、環境汚染の懸念がなく、排ガス、排水処理の問題もないことから、クリーンな酸化分解剤として注目を集めている。

【0005】オゾンを用いた基板処理は、気相処理と液相処理とに大別される。気相処理は、オゾンを含むオゾンガスにより基板表面を処理するものである。一方、液相処理は、オゾンが溶解したオゾン水により基板表面を処理するものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、オゾンを用いた従来の基板処理には、次のような問題がある。

【0007】アッシングと呼ばれる気相処理の場合は、反応速度を上げるため基板を200～300℃の高温に加熱する必要があり、加熱コストが高くなるだけでなく、その加熱によって基板がダメージを受けるおそれもある。

50 【0008】これに対し、液相処理の場合は、オゾン水

の高温加熱が不可能なこともあって、加熱による問題は生じないが、その一方で、反応レートが著しく低いという本質的な問題がある。このためオゾン水による液相処理は、レジスト剥離では実用化には至っておらず、せいぜい基板の洗浄程度でしか実用化されていないのが現状である。

【0009】本発明の目的は、反応レートが高く、しかも、クリーンで基板へのダメージが少ない基材処理方法、基材処理装置、及びこの基材処理方法を工程の一部として有する電子デバイスの製造方法を提供することに

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明者らは、オゾンによる気相処理及び液相処理に着目し、その反応性の向上を目指して種々の実験を行った。その結果、以下の事実が判明した。

【0011】オゾン水による酸化分解能力を高める方法として、オゾンよりも更に酸化力の強い酸化性ラジカルを発生させることが知られており、その酸化性ラジカルを発生させる方法としては、過酸化水素の添加、紫外線

【0012】本発明者らは、オゾン水によるレジスト剥離処理において、その剥離性を高めるべく、オゾン水に過酸化水素を添加したところ、過酸化水素によるオゾンの自己分解作用が勝り、剥離性は逆に低下した。即ち、オゾン水によるレジスト剥離処理においては、酸化性ラジカルは有効に機能しなかった。しかし、オゾン水の存在下で基板表面に直接、紫外線を照射した場合は、大幅な剥離性の向上が認められた。

【0013】その理由を調査したところ、基板表面への紫外線の照射は、基板表面に付着する有機物の結合を切断して、その有機物をオゾン水によって分解処理されやすい状態に改質することが判明し、酸化性ラジカルの発生源としてよりも、オゾン水による酸化分解に先立つ有効な有機物改質手段として機能することが明らかになった。

【0014】(1)本発明の基材処理方法は、かかる知見を基礎として開発されたものであり、処理すべき基材の表面に、紫外線を照射しながら、オゾンの分解を抑制する物質、オゾン及び水を供給することにより、基材表面に付着する有機物を除去するものである。本発明では、処理すべき基材の表面に、オゾンに加えて、オゾンの分解を抑制する物質を供給しているため、有機物改質のための紫外線照射を行なっても、オゾンの自己分解が効果的に抑制される。そのため、オゾンの濃度低下が抑制され、結果として高い有機物除去効果が得られる。

【0015】(2)上記(1)の基材処理方法においては、処理すべき基材の表面にオゾンの分解を抑制する物質を含むオゾン水を供給することにより、処理すべき基材の表面にオゾンの分解を抑制する物質、オゾン及び水

を供給することができる。オゾンが溶解したオゾン水は、オゾンガスに比べるとオゾン濃度が低く、単独では高い反応レートを示さない。しかし、基板表面上の有機物に紫外線を照射すると、その有機物の結合が切れその有機物が分解されやすい状態となり、結果として液相処理においても、高い有機物除去効果が得られる。

【0016】(3)上記(2)の基材処理方法においては、前記処理すべき基材の表面上で前記オゾン水を流動させることが好ましい。すなわち、本発明の基材処理方法では、紫外線の照射による改質と、これに続くオゾン水による酸化と、その流動による物理的な除去作用により、基板の表面に付着する有機物が効率的に除去される。しかも、排水、排ガスの問題がなく、基板の加熱も必要としない。

【0017】(4)上記(3)の基材処理方法においては、オゾン水の流動形態としては、そのオゾン水を層状で流動させるのが好ましい。層状流動は、液置機が活発で、基板の表面に多量のオゾンを供給できる点、強力な物理的除去作用を期待できる点、及び均一処理が可能な点で有効であるだけでなく、紫外線に曝される時間が短いため、オゾンの自己分解を抑制でき、また、酸化性ラジカルによる酸化分解を期待できる点でも、紫外線との組合せ上、特に効果的である。

【0018】(5)上記(1)の基材処理方法においては、処理すべき基材の表面にオゾンの分解を抑制する物質、オゾンガス及び水を供給することにより、処理すべき基材の表面にオゾンの分解を抑制する物質、オゾン及び水を供給することもできる。基材表面上の有機物に紫外線を照射すると、その有機物の結合が切れその有機物が分解されやすい状態となる。その状態で、オゾン濃度が高いオゾンガスが供給されるので、気相処理において高い有機物除去効果が得られる。そのうえ、オゾンの分解を抑制する物質の存在により、オゾンの自己分解が抑制され、オゾン濃度低下も抑制されているので、有機物除去効果がさらに高くなる。

【0019】(6)上記(5)の基材処理方法においては、前記オゾンの分解を抑制する物質を、水蒸気とともに又は水若しくはオゾン水に含有させて供給することが好ましい。このため、オゾンの分解を抑制する物質を効果的に供給することができる。水蒸気とともに供給する場合には、水蒸気とは別の導入孔から供給してもよいし、水蒸気と同じ導入孔から供給してもよい。水に含有させて供給する場合には、温水に含有させて供給することもできる。また、オゾンガスの供給に加えて酢酸を含有するオゾン水をさらに供給するようにすることもできる。

【0020】(7)上記(1)乃至(6)のいずれかの基材処理方法においては、前記オゾンの分解を抑制する物質が、酢酸若しくはその塩、りん酸若しくはその塩、カルボン酸若しくはその塩、又は炭酸、炭酸水素塩若し

くは炭酸塩であることが好ましい。これら物質は、オゾンが分解して生成するOHラジカルを捕捉する効果（スカベンジャー効果）を有し、該OHラジカルがさらにオゾン分解を促進するのを防止する作用を有する。

【0021】（8）上記（7）の基材処理方法においては、前記オゾンの分解を抑制する物質が酢酸又は炭酸水素アンモニウムであることがより好ましい。前記オゾンの分解を抑制する物質が酢酸である場合には、この水溶液は酸性を示すため、アルカリ性溶液中で分解しやすいオゾンの濃度の保持には特に有利である。前記オゾンの分解を抑制する物質が炭酸水素アンモニウムである場合には、この水溶液はアルカリ性を示すが、オゾン濃度の保持効果が見られる。また、分解対象の有機物によっては、アルカリ性溶液に溶けやすい場合もあり、このような場合には、炭酸水素アンモニウムの添加が好ましい。

【0022】（9）上記（1）乃至（8）のいずれかの基材処理方法においては、前記基材が半導体基板又は液晶パネル用基板であることができる。

【0023】（10）上記（1）乃至（9）のいずれかの基材処理方法においては、基材表面に付着する有機物がレジスト膜である。したがって、本発明においては、半導体基板や液晶パネル用基板におけるレジスト剥離等の処理に効果がある。

【0024】（11）本発明の基材処理装置は、上記（2）の基材処理方法を実施することのできる基材処理装置であって、基材表面に紫外線を照射する手段、及び基材表面にオゾンの分解を抑制する物質を含むオゾン水を供給する手段を備えている。このため、本発明の基材処理装置は、液相処理において高い有機物除去効果が得られる。

【0025】（12）本発明の基材処理装置は、上記（5）の基材処理方法を実施することのできる基材処理装置であって、基材表面に紫外線を照射する手段、及び基材表面にオゾンの分解を抑制する物質、オゾンガス及び水蒸気を供給する手段を備えている。このため、本発明の基材処理装置は、気相処理において高い有機物除去効果が得られる。

【0026】（13）本発明の基材処理装置は、上記（5）の基材処理方法を実施することのできる基材処理装置であって、基材表面に紫外線を照射する手段、及び基材表面にオゾンの分解を抑制する物質を含有する水及びオゾンガスを供給する手段を備えている。このため、本発明の基材処理装置は、気相・液相処理において高い有機物除去効果が得られる。

【0027】（14）本発明の電子デバイスの製造方法は、上記（1）乃至（10）のいずれかの基材処理方法によって基材表面に付着する有機物を除去する工程を有している。このため、基材表面からレジスト等をより完全に除去することができるので、製造される電子デバイス（半導体装置や液晶装置）の信頼性を高めることがで

きる。また、基材表面からレジスト等をより効率的に除去することができるので、電子デバイス（半導体装置や液晶装置）をより低コストで製造することができる。

【0028】

【発明の実施の形態】（実施形態1）以下に本発明の実施形態1を図面に基づいて説明する。図1は実施形態1に係るレジスト剥離処理の説明図である。

【0029】実施形態1の基材処理装置100は液相でレジスト剥離処理を行なう。処理すべき基板1は、表面にレジストが残留するエッチング後の半導体ウエーハである。

【0030】レジスト剥離処理では、まず、レジスト塗布面を上にして基板1をロータ2上に載せる。次いで、ロータ2を作動させ、基板1を回転させながら、ロータ2の中心部に設けられたノズル5から基板1の中心部にオゾン水7を連続的に供給する。また、ロータ2の上方に設けられたUVランプ3により、基板1の表面全体に紫外線を照射する。

【0031】ここにおけるオゾン水7は、オゾン溶解器6で純水にオゾンガスを注入して、オゾンを溶解させたオゾン水である。

【0032】オゾン水7中の溶解オゾン濃度は、反応性の点から高濃度ほど良く、10ppm以上が好ましく、50ppm以上が特に好ましい。50ppm以上の高濃度のオゾン水7も、高濃度オゾンガスと加圧を組み合わせることにより生成可能である。オゾン水7の供給量としては、基板単位面積・単位時間当たり0.5〜100mL/cm<sup>2</sup>が好ましい。この供給量が少ないと、十分な反応性を確保できない。多すぎる場合は反応に寄与しないオゾンが増えるため利用効率が下がる。

【0033】オゾン水7中の溶解オゾンは、経時的に分解が進む。この分解を抑えるために、そのオゾン水7には酢酸若しくはその塩、りん酸若しくはその塩、カルボン酸若しくはその塩、炭酸、炭酸水素塩若しくは炭酸塩等の、オゾン分解を抑制する物質を添加しておく。

【0034】紫外線の強度については、レジストの種類及びオゾン水濃度により適正值が異なる。弱すぎる場合は有機物の結合の切断が進まず、また強すぎる場合はオゾンの自己分解が顕著となり、レジストの分解が進まない。

【0035】基板1の中心部に供給されたオゾン水7は、基板1の回転に伴う遠心力により基板1の表面上で周囲へ広がり、層状、即ち薄い水膜となって中心部から外周部へ流動する。紫外線は、この流動する水膜を通して、基板1の表面に照射される。

【0036】基板1の表面に照射された紫外線は、その表面に付着するレジスト膜での有機物の結合を切断する。この状態で、レジスト膜にオゾン水が接触することにより、レジスト膜の酸化分解が進み、更に水流による物理的な力に加わるため、そのレジスト膜が高いレート

で分解除去される。紫外線の照射がないと、レジスト膜の改質が行われなため、オゾン水の強力な流動をもってしても、高い反応レートは確保できない。

【0037】これから分かるように、紫外線は基板1の表面に付着する有機物に直接作用し、その表面上を流動するオゾン水に対する作用を期待するものではないが、二次的な作用としてオゾン水中のオゾンの自己分解と酸化性ラジカルの発生が起こる。ここで、オゾン水は基板1上を薄い水膜状態で流動するので、紫外線との接触時間が短く、オゾンの自己分解が抑制されるため、酸化性ラジカルによる酸化分解作用が期待できる。

【0038】水膜の厚みは、基板1上へのオゾン水7の供給速度と、基板1の回転速度によって律動的に決定され、それが薄いほど、ガス混合オゾン水7中のオゾンの利用効率が上がるが、極端に薄いと反応時間（接触時間）が短くなりすぎ、反応性の低下を招く。

【0039】オゾン水7は、80℃以下の温度で加熱してもよい。この加熱により反応レートを上げることができる。しかし、加熱温度が高すぎるとオゾンの自己分解が顕著になり、オゾンが無駄に消費される。

【0040】（実施形態2）以下に実施形態2を図面に基づいて説明する。図2は実施形態2に係るレジスト剥離処理の説明図である。

【0041】実施形態2の基材処理装置200は気相でレジスト剥離処理を行なう。処理すべき基板1は、表面にレジストが残留するエッチング後の半導体ウエーハである。

【0042】基材処理装置200は、石英製の容器29、基板1を保持するホルダ21、オゾンガスを導入するオゾンガス導入孔22、オゾンガスを基板近傍まで導き基板近傍で基板全体に均一にオゾンガスを供給するオゾンガス供給ヘッド23、水蒸気及び酢酸蒸気を導入する水蒸気・酢酸蒸気導入孔24、装置内を排気する排気孔28、及び基板に紫外線を照射するUVランプ3を備えている。

【0043】レジスト剥離処理では、まず、レジスト塗布面を上にして基板1をホルダ21上に載せる。排気孔28から系内のガスを排気しながら、オゾンガス導入孔22、水蒸気・酢酸蒸気導入孔24を通して、オゾンガス、水蒸気及び酢酸を所定量の割合で系内に導入する。オゾンガスはオゾンガス供給ヘッドから基板に均一に供給される。基板1の上方にはUVランプ3が設けられており、このUVランプ3により基板1の表面全体に紫外線を照射する。

【0044】紫外線の強度については、レジストの種類及びオゾン水濃度により適正值が異なる。弱すぎる場合は有機物の結合の切断が進まず、また強すぎる場合はオゾンの自己分解が顕著となり、レジストの分解が進まない。

【0045】基板1の表面に照射された紫外線は、その

表面に付着するレジスト膜での有機物の結合を切断する。この状態で、レジスト膜にオゾン及び水蒸気が接触することにより、レジスト膜の酸化分解が進み、高いレートで分解除去される。このとき、水蒸気がレジスト膜表面において凝集し水膜を形成する条件を採用することが好ましい。分解された有機物がこの水膜を通じて半導体ウエーハから離脱しやすくなるからである。

【0046】系内には、オゾンの分解を抑制する物質としての酢酸蒸気が導入されているので、紫外線照射によるオゾンの自己分解が抑制され、そのため、オゾンガスの濃度が低下するのを抑制できる。

【0047】基板1は加熱してもよい。この加熱により反応レートを上げることができる。しかし、加熱温度が高すぎると加熱コストが高くなる。

【0048】（実施形態3）以下に実施形態3を図面に基づいて説明する。図3は実施形態3に係るレジスト剥離処理の説明図である。

【0049】実施形態3の基材処理装置300は気相・液相でレジスト剥離処理を行なう。処理すべき基板1は、表面にレジストが残留するエッチング後の半導体ウエーハである。

【0050】基材処理装置300は、石英製の容器39、基板1を保持するホルダ31、オゾンガスを導入するオゾンガス導入孔32、オゾンガスを基板近傍まで導き基板近傍で基板全体に均一にオゾンガスを供給するオゾンガス供給ヘッド33、水蒸気を含有する温水を基板近傍まで導き基板近傍で基板全体に均一に温水・酢酸を供給する温水・酢酸供給ノズル35、装置内を排気する排気孔38、及び基板に紫外線を照射するUVランプ3を備えている。

【0051】レジスト剥離処理では、まず、レジスト塗布面を上にして基板1をホルダ31上に載せる。オゾンガス導入孔32及び温水・酢酸導入孔34を通して、オゾンガス、水及び酢酸を所定量の割合で系内に導入する。オゾンガスはオゾンガス供給ヘッド33から基板に均一に供給される。基板1の上方にはUVランプ3が設けられており、このUVランプ3により基板1の表面全体に紫外線を照射する。

【0052】基板1の表面に照射された紫外線は、その表面に付着するレジスト膜での有機物の結合を切断する。この状態で、レジスト膜に酢酸を含有する温水が接触することにより、レジスト膜の酸化分解が進み、高いレートで分解除去される。温水には酢酸が含まれているので、紫外線照射によるオゾンの自己分解が抑制され、そのため、オゾンガスの濃度が低下するのを抑制できる。また、分解された有機物は温水により容易に半導体ウエーハから離脱する。

【0053】基板1は加熱してもよい。この加熱により反応レートを上げることができる。しかし、加熱温度が高すぎると加熱コストが高くなる。

【0054】

【実施例】次に、本発明の実施例を示し、比較例と対比することにより、本発明の効果を明らかにする。

【0055】（実施例1）i線露光用ポジ型レジスト（住友化学PF158）1 $\mu$ mが塗布された4インチのシリコンウエーハを1000rpmの速度で回転させながら、塗布面全体に紫外線を照射し、且つ、塗布面の中心部にオゾン水を0.25L/分の流量で供給することにより、ウエーハ表面のレジストを除去した。

【0056】紫外線の照射は低圧水銀ランプにより行い、UV照度は20mW/cm<sup>2</sup>とした。オゾン水は、オゾン溶解器で純水にオゾンガスを注入することにより生成した。オゾン水の水温は22℃であり、溶解オゾン濃度は50ppmである。オゾン水の基板単位面積・単位時間当たりの供給量は3mL/cm<sup>2</sup>分である。オゾン水には、オゾン分解抑制のために酢酸を0.01mol/Lの濃度で添加した。

【0057】レジストの除去レートは、ウエハ中央部で4400Å/分、ウエハ周辺部で3000Å/分であった。

【0058】（実施例2）オゾン水の基板単位面積・単位時間当たりの供給量を10mL/cm<sup>2</sup>分に増やした。それ以外は実施例1と同じである。レジストの除去レートは、ウエハ中央部で4800Å/分、ウエハ周辺部で3400Å/分であった。

【0059】（実施例3）オゾン水の水温を40℃に上昇させた。水温の上昇に伴って溶解オゾン濃度は30ppmに低下した。これ以外は実施例1と同じである。レジストの除去レートは、ウエハ中央部で5000Å/分、ウエハ周辺部で3600Å/分であった。

【0060】（実施例4）UV照度を30mW/cm<sup>2</sup>に増大させた。これ以外は実施例1と同じである。レジストの除去レートは、ウエハ中央部で4900Å/分、ウエハ周辺部で3500Å/分であった。

【0061】（実施例5）オゾン水の基板単位面積・単位時間当たりの供給量を10mL/cm<sup>2</sup>分に増やすと共に、UV照度を30mW/cm<sup>2</sup>に増大させた。これ以外は実施例1と同じである。レジストの除去レートは、ウエハ中央部で5300Å/分、ウエハ周辺部で3900Å/分であった。

【0062】（比較例1）紫外線の照射を省略した。これ以外は実施例1と同じである。レジストの除去レートは、ウエハ中央部で2300Å/分、ウエハ周辺部で1700Å/分であった。

【0063】（比較例2）実施例1で使用するオゾン水にウエーハを浸漬し、ディップ処理によりレジスト剥離を行った。ウエハ中央部におけるレジストの除去レートは更に低い550Å/分に低下した。

【0064】（比較例3）実施例1で使用するオゾン水を用いてディップ処理によりレジスト剥離を行うと共に

に、紫外線の照射を併用した。ウエハ中央部におけるレジストの除去レートは700Å/分であった。

【0065】（実施例6）高圧水銀ランプ（GS HI-6）を用いて紫外線を照射した。これ以外は実施例1と同じである。レジストの除去レートはウエハ中央部で4500Å/分、ウエハ周辺部では3100Å/分であり、3分間の処理によりすべてのレジストの除去が可能であった。

【0066】（比較例4）紫外線照射及びオゾン水への酢酸添加を省いて処理を行なった。これ以外は実施例6と同じである。レジストの除去レートは、ウエハ中央部で2400Å/分、ウエハ周辺部で1800Å/分であり、すべてのレジストの除去には5分以上必要であった。

【0067】（比較例5）オゾン水への酢酸添加を省いて処理を行なった。これ以外は実施例6と同じである。レジストの除去レートは、ウエハ中央部で4200Å/分、ウエハ周辺部で1500Å/分であり、比較例4より遅くなり、処理の均一性が悪化した。

20 【0068】（比較例6）オゾン水への酢酸添加を省いて処理を行なった。これ以外は実施例1と同じである。レジストの除去レートは、ウエハ中央部で3700Å/分、ウエハ周辺部で1700Å/分であり、比較例4より遅くなり、処理の均一性が悪化した。

30 【0069】（実施例7）i線露光用ポジ型レジスト（住友化学PF158）1 $\mu$ mをi線露光用ネガ型レジスト（JSR NFR015）3 $\mu$ mに変更した。これ以外は実施例6と同じである。レジストの除去レートは、ウエハ中央部で3000Å/分、ウエハ周辺部で2500Å/分であり、12分間の処理によりすべてのレジストの除去が可能であった。

【0070】（実施例8）高圧水銀ランプ（GS HI-6）に代えて低圧水銀ランプを用いて紫外線を照射した。これ以外は実施例7と同じである。レジストの除去レートは、ウエハ中央部で2700Å/分、ウエハ周辺部で2200Å/分であり、14分間の処理によりすべてのレジストの除去が可能であった。

40 【0071】（実施例9）酢酸に代えて、炭酸水素アンモニウムを用いた。これ以外は実施例8と同じである。レジストの除去レートは、ウエハ中央部で2600Å/分、ウエハ周辺部で2000Å/分であり、15分間の処理によりすべてのレジストの除去が可能であった。

【0072】（比較例7）紫外線照射及びオゾン水への酢酸添加を省いて処理を行なった。これ以外は実施例7と同じである。レジストの除去レートは、ウエハ中央部で1600Å/分、ウエハ周辺部で1400Å/分であり、すべてのレジストの除去には20分以上必要であった。

50 【0073】（比較例8）オゾン水への酢酸添加を省いて処理を行なった。これ以外は実施例7と同じである。

レジスト除去レートは、ウェハ中央部では2600Å/分であったが、ウェハ周辺部では1300Å/分となり、比較例7より遅くなり、処理の均一性が悪化した。

【0074】(比較例9) オゾン水への酢酸添加を省いて処理を行なった。これ以外は実施例8と同じである。レジスト除去速度はウェハ中央部では1800Å/分であったが、ウェハ周辺部では1000Å/分となり、比較例7より遅くなり、処理の均一性が悪化した。

【0075】(実施例10) i線露光用ポジ型レジスト(住友化学PF158)1μmをエキシマ露光用ポジ型レジスト(東京応化TDUR-P015)1μmに変更した。これ以外は実施例6と同じである。レジストの除去レートは、ウェハ中央部で2800Å/分、ウェハ周辺部で2200Å/分であり、5分間の処理によりすべてのレジストの除去が可能であった。

【0076】(実施例11) 高圧水銀ランプ(GS HI-6)に代えて低圧水銀ランプを用いて紫外線を照射した。これ以外は実施例10と同じである。レジストの除去レートは、ウェハ中央部で2600Å/分、ウェハ周辺部で2000Å/分であり、5分間の処理によりすべてのレジストの除去が可能であった。

【0077】(比較例10) 紫外線照射及びオゾン水への酢酸添加を省いて処理を行なった。これ以外は実施例10と同じである。レジスト除去速度はウェハ中央部、ウェハ周辺部ともに、600Å/分であり、すべてのレジストの除去には16分以上必要であった。

【0078】(比較例11) オゾン水への酢酸添加を省いて処理を行なった。これ以外は実施例10と同じである。レジスト除去速度は、ウェハ中央部で2700Å/分、ウェハ周辺部で900Å/分であり、すべてのレジスト除去には12分必要であった。

【0079】(比較例12) オゾン水への酢酸添加を省いて処理を行なった。これ以外は実施例11と同じである。レジスト除去速度は、ウェハ中央部で2300Å/分、ウェハ周辺部で1200Å/分であり、すべてのレジスト除去には9分必要であった。

【0080】(実施例12) i線露光用ポジ型レジスト(住友化学PF158)1μmを反射防止膜(信越化学DUV-42)0.1μmに変更した。これ以外は実施例6と同じである。反射防止膜の除去速度は、ウェハ中央部で280Å/分、ウェハ周辺部で230Å/分であり、5分間の処理によりすべての反射防止膜の除去が可能であった。

【0081】(実施例13) 高圧水銀ランプ(GS HI-6)に代えて低圧水銀ランプを用いて紫外線を照射した。これ以外は実施例12と同じである。反射防止膜の除去レートは、ウェハ中央部、ウェハ周辺部ともに、320Å/分であり、4分間の処理によりすべての反射防止膜の除去が可能であった。

【0082】(実施例14) 酢酸に代えて炭酸水素アン

モニウムを用いて反射防止膜の除去を行なった。これ以外は実施例13と同じである。反射防止膜の除去レートは500Å/分以上であり、2分間の処理によりすべての反射防止膜の除去が可能であった。

【0083】(比較例13) 紫外線照射及びオゾン水への酢酸添加を省いて処理を行なった。これ以外は実施例12と同じである。処理前後で反射防止膜の膜厚の変化は見られず、除去不能であった。

【0084】(比較例14) オゾン水への酢酸添加を省いて処理を行なった。これ以外は実施例12と同じである。反射防止膜の除去レートは、ウェハ中央部で260Å/分、ウェハ周辺部で170nm/分であり、すべての反射防止膜の除去には6分必要であった。

【0085】(比較例15) オゾン水への酢酸添加を省いて処理を行なった。これ以外は実施例13と同じである。反射防止膜の除去レートは、ウェハ中央部で210Å/分、ウェハ周辺部で180Å/分であり、すべての反射防止膜の除去には6分必要であった。

【0086】(実施例15) 石英ガラス製の処理容器中に、反射防止膜(信越化学DUV-42)0.1μmが塗布されたシリコンウェハをセットし、さらに0.1mol/Lの酢酸水溶液を加えて密閉した後、摂氏100度に加熱し、酢酸を含んだ水蒸気雰囲気とした。この際、酢酸水溶液は直接半導体ウェハにかからないようにした。石英ガラスを通して、高圧水銀ランプ(GS HI-6)によりシリコンウェハ全面に紫外線を照射しつつ、処理容器中に濃度300mg/m<sup>3</sup>のオゾンガス1L/分と水蒸気を供給し、3分間処理を行なった。処理後、反射防止膜は全面で除去されていた。

【0087】(比較例16) 0.1mol/L酢酸水溶液に代えて純水を用いた。その他は実施例15と同じである。処理後、ほとんどの部分で反射防止膜は除去されていたが、オゾンガス供給口から離れた一部で残渣物が見られた。

【0088】(実施例16) 実施例15においては、石英容器中に酢酸水溶液を置き、密閉後加熱することによって、系内に、酢酸を水蒸気とともに供給したが、実施例16においては、図2の基材処理装置を用いて、水蒸気及び酢酸蒸気導入孔24を通して、系内に、水蒸気及び酢酸蒸気を導入した。これ以外の条件は実施例15と同じである。3分間処理を行なった。処理後、反射防止膜は全面で除去されていた。

【0089】(実施例17) 実施例15においては、石英容器中に酢酸水溶液を置き、密閉後加熱することによって、系内に、酢酸を水蒸気とともに供給したが、実施例17においては、図3の基材処理装置を用いて、温水・酢酸導入孔34を通して、系内に、酢酸を含有する温水を導入した。これ以外の条件は実施例15と同じである。3分間処理を行なった。処理後、反射防止膜は全面で除去されていた。

【0090】本発明の基板処理方法は、シリコンウエーハに代表される半導体ウエーハにおける有機物の除去だけでなく、液晶用ガラス基板におけるレジスト等の有機物の除去にも適用可能である。液晶用ガラス基板に対しても、これを回転させながら中心部にオゾン水を供給するとか、傾斜した基板にスリットノズルからオゾン水を供給するといった方法により、その表面上でオゾン水を層状流動させることができる。

【0091】

【発明の効果】以上に説明した通り、本発明の基材処理方法は、処理すべき基材の表面に、紫外線を照射しながら、オゾンの分解を抑制する物質、オゾン及び水を供給することにより、基材表面に付着するレジスト等の有機物を高レートで除去することができる。しかも、基板の高温加熱を必要としないので、基板が受けるダメージを大幅に軽減でき、経済的でもある。更に、有機溶剤のような環境汚染物質を使用しないクリーンな処理法であるため、安全性及び衛生面で優れ、複雑な排水処理、排ガス処理を必要としないので、この点からも経済性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態1に係るレジスト剥離処理の説明図である。

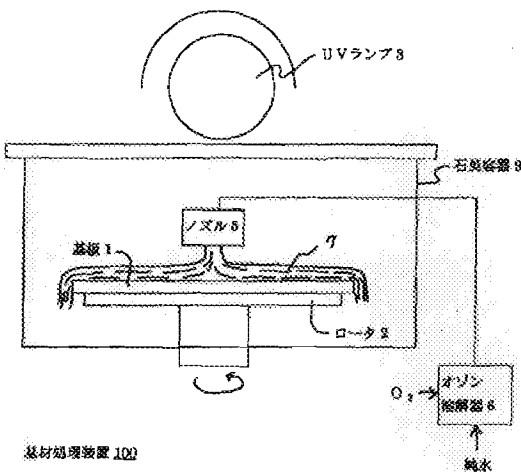
【図2】 本発明の実施形態2に係るレジスト剥離処理の説明図である。

【図3】 本発明の実施形態3に係るレジスト剥離処理の説明図である。

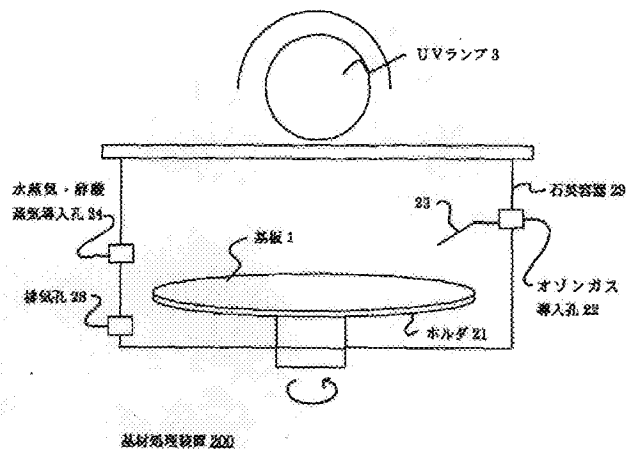
【符号の説明】

- 1 ウエーハ(基板)
- 2 ロータ
- 3 UVランプ
- 5 ノズル
- 6 オゾン溶解器
- 7 オゾン水
- 9 石英容器
- 10
- 21 ホルダ
- 22 オゾンガス導入孔
- 23 オゾンガス供給ヘッド
- 24 水蒸気・酢酸蒸気導入孔
- 28 排気孔
- 29 石英容器
- 31 ホルダ
- 32 オゾンガス導入孔
- 33 オゾンガス供給ヘッド
- 20
- 34 温水・酢酸導入孔
- 35 温水・酢酸供給ノズル
- 38 排気孔
- 39 石英容器
- 100、200、300 基材処理装置

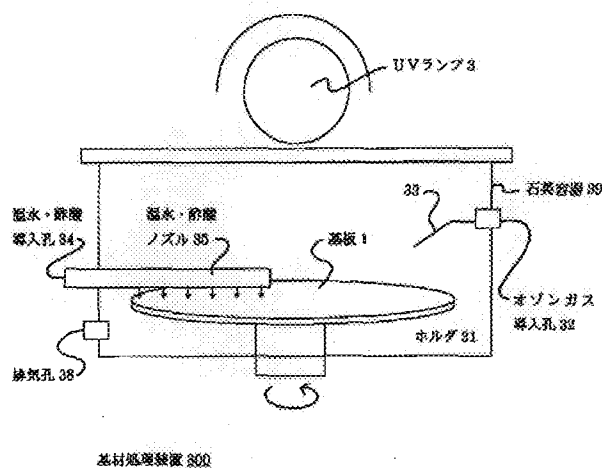
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

| (51)Int. Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I            | テームト' (参考) |
|---------------------------|-------|----------------|------------|
| H 0 1 L 21/304            | 6 4 5 | H 0 1 L 21/306 | J          |
|                           | 6 4 7 | 21/30          | 5 7 2 B    |
|                           |       | 21/306         | D          |

(72)発明者 鈴木 克己  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 山野 邦子  
兵庫県尼崎市扶桑町1番10号 住友精密工  
業株式会社内

(72)発明者 中塚 豪  
兵庫県尼崎市扶桑町1番10号 住友精密工  
業株式会社内

F ターム(参考) 3B116 AA02 AA03 AB34 AB42 BB02  
BB03 BB87 BC01  
3B201 AA02 AA03 AB34 AB42 BB02  
BB03 BB87 BB92 BB96 BC01  
5F043 BB27 CC16 DD08 EE07 EE08  
5F046 MA02 MA04 MA10